# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-049100

(43) Date of publication of application: 21.02.2003

(51)Int.CI.

C09D 11/00 B41J 2/01 B41M 5/00 C09B 29/42 C09B 67/20

(21)Application number: 2001-

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

237903

(22)Date of filing:

06.08.2001

(72)Inventor: FUJIWARA TOSHIKI

YABUKI YOSHIHARU

# (54) COLOR COMPOSITION FOR IMAGE FORMING, INK FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a color composition for image forming, having good hue and capable of forming images having high fastness under several kinds of application conditions and circumstances, to provide an ink for ink jet recording, and to provide a method for ink jet recording.

SOLUTION: The color composition for image forming comprises an azo dye having at least one phosphono group in the dye molecule and containing an aromatic nitrogen-containing 6-membered heterocycle as a coupling component. The ink for the ink jet recording is provided by using the composition and the method for ink jet recording is also provided.

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-49100 (P2003-49100A)

(43)公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	ΡΙ	テーマコード(参考)
C09D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B41J 2/01		B41M 5/00	E 2H086
B41M 5/00		C 0 9 B 29/42	B 4J039
C 0 9 B 29/42		67/20	K
67/20		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
	,	審查請求未請求	請求項の数 5 OL (全 19 頁)
(21)出願番号	特願2001-237903(P2001-237903)	(71)出願人 000005201	
		富士写真:	フイルム株式会社
(22) 出願日	平成13年8月6日(2001.8.6)	神奈川県南	南足柄市中沼210番地
		(72)発明者 藤原 淑語	2
		神奈川県	南足柄市中沼210番地 富士写真
		フイルム	朱式会社内
•		(72)発明者 矢吹 嘉江	哈
			南足柄市中沼210番地 富士写真
			朱式会社内
		(74)代理人 100105647	
		弁理士 /	小栗 昌平 (外4名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク、およびインクジェット記録方法

# (57)【要約】

【課題】良好な色相を有し、各種使用条件,環境条件下に於いて堅牢性の高い画像を形成可能な、画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】染料分子中に少なくとも一つのホスホノ基を有する、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ染料を含有する画像形成用着色組成物、この組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法が提供される。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族含窒素6員複素環をカップリング 成分とするアゾ染料であって、該染料分子中に少なくと も一つのホスホノ基を有するアゾ染料を含有することを 特徴とする画像形成用着色組成物。

【請求項2】 アソ染料が下記一般式(1)で表される ことを特徴とする請求項1に記載の画像形成用着色組成 物。

一般式(1)

【化1】

$$A-N=N \xrightarrow{B^2=B^1} N \xrightarrow{R^5}$$

上記一般式(1)中: Aは、5員複素環ジアゾ成分A- $NH_2$ の残基を表す。 $B^1$ および $B^2$ は、各々= $CR^1$ -、 -CR<sup>2</sup>=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原 子、他方が= $CR^1$ -または- $CR^2$ =を表す。 $R^5$ 、 $R^6$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素 環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオ キシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニ ル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基 を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R 1、R<sup>2</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂 肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル 基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリー ルオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、ア シル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ 基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキ 30 シ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、 アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ 基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカ ルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニ ルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、ア ルキルおよびアリールチオ基、アルキルもしくはアリー ルスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしく はアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、ス ルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表 す。各基は更に置換されていてもよい。また、R<sup>1</sup>と  $R^5$ 、あるいは $R^5$ と $R^6$ が結合して $5\sim6$ 員環を形成し てもよい。ただし、一般式(1)中、少なくとも一つの ホスホノ基を有する。

【請求項3】 アソ染料が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(2)

【化2】

$$Z^{2} \longrightarrow Z^{1} \longrightarrow R^{2} \longrightarrow R^{1} \longrightarrow R^{5}$$

$$Q \longrightarrow R^{4} - N \longrightarrow R^{3}$$

一般式 (2) 中: Z¹は、ハメットの置換基定数σρ値が0.20以上の電子吸引性基を表す。 Z²は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。 R¹、10 R², R⁵, R⁶は、一般式 (1) の場合と同義である。 R³、R⁴は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。 Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。 上記 Z¹、 Z²、R¹~R⁶、Qの各基は、更に置換基を有していてもよい。ただし、一般式 (2) 中、少なくとも一つのホスホノ基を有する。

【請求項4】 請求項2または3に記載の着色組成物からなることを特徴とするインクジェット記録用インク。 【請求項5】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項4に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族含窒素複素 環アゾ染料を含む画像形成等に用いられる着色組成物、 インクジェット記録用インク、およびインクジェット記 録方法に関する。

# [0002]

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレーではLCDやPDPにおいて、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の着色剤(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な着色剤がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速 150 に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方

.3

法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに 用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性ある いは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であるこ と、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス (NOx、オゾン等の酸化性ガスの他SOxなど) に対 して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れて いること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこ と、インクとしての保存性に優れていること、毒性がな いこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できるこ とが要求されている。しかしながら、これらの要求を高 いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難 20 しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光、湿度、熱 に対して堅牢であること、なかでも多孔質の白色無機顔 料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印 字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して 堅牢であることが強く望まれている。

【0005】上記の各用途で使用する着色剤には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光計数が大きいこと等である。

【0006】従来、アゾ染料のカップリング成分として フェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されて きている。これらのカップリング成分により得られる色 相の良好なアゾ染料として、特開平11-209673 号公報、特許第3020660号明細書等に開示された 染料が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を 有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有 し光堅牢性を向上させた着色剤が特願2000-220 40 649号明細書に開示されている。しかしこれらの公報 や明細書で知られている着色剤は、何れもオゾンなどの 酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。本願 に係わる発明者らはオゾン等の酸化性ガスに対して堅牢 な着色剤を開発すべく、従来のフェノール、ナフトー ル、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒 素ヘテロ環化合物をカップリング成分として使用すると いう考えに至った。これまで、ピリジン、ピラジンをカ ップリング成分とするアゾ染料に関する特許出願として は、特開昭49-74718号、EP23309号、DE2

4

513949号、DE2832020号、DE252550 5号等が知られているが、当時これらの染料をインクジェットなどの画像形成に用いることは知られていなかったばかりか、これらに記載されているアゾ染料では、光,熱,湿度および環境中の活性ガスなどに対しての堅牢性が不十分であり、かつ、マゼンタ染料としては色相も不十分であった。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与え、インクジェットなどの印刷用のインク、各種繊維の染色のための染色液などの調製に好ましく用いることができる画像形成用着色組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することにある。

### [0008]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相を有し、且つ光およびオゾンに対する堅牢性の高い染料を目指して各種染料化合物誘導体を詳細に検討したところ、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ染料によって上記問題点を解決可能であることを見出した。即ち、本発明によれば下記構成の画像形成用着色組成物、インクジェット記録用インク、およびインクジェット記録方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 芳香族含窒素 6 員複素環をカップリング成分とする アゾ染料であって、該染料分子中に少なくとも一つのホ スホノ基を有するアゾ染料を含有することを特徴とする 画像形成用着色組成物。

2. アソ染料が下記一般式(1)で表されることを特徴とする上記1に記載の画像形成用着色組成物。

一般式(1)

[0009]

【化3】

$$A-N=N \xrightarrow{B^2=B^1} N \xrightarrow{R^5}$$

【0010】上記一般式(1)中:Aは、5員複素環ジアプ成分A-NH2の残基を表す。B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は、各々=CR<sup>1</sup>-、-CR<sup>2</sup>=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子,他方が=CR<sup>1</sup>-または-CR<sup>2</sup>=を表す。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはス

ルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していて もよい。G、 $R^1$ 、 $R^2$ は、各々独立して、水素原子、ハ ロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ 基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカル ボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシ カルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ 基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ 基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキ シカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキ シ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルフ ァモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ア リールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはア リールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ 基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アル キルおよびアリールスルホニル基、複素環スルホニル 基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環 スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または 複素環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよ い。また、 $R^1$ と $R^5$ 、あるいは $R^5$ と $R^6$ が結合して5~ 6員環を形成してもよい。ただし、一般式(1)中、少 20 なくとも一つのホスホノ基を有する。

3. アソ染料が下記一般式(2)で表されることを特徴とする上記1または2に記載の画像形成用着色組成物。 一般式(2)

[0011]

【化4】

$$Z^{2}$$

$$Z^{1}$$

$$N = N$$

$$Q$$

$$R^{4} - N$$

$$R^{3}$$

- 4. 上記2または3に記載の着色組成物からなることを 特徴とするインクジェット記録用インク、感熱記録材 料、カラートナー、またはカラーフィルター。
- 5. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、上記4に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成することを特徴とする

インクジェット記録方法。

## [0013]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。

[アソ染料] まず、本発明における上記一般式(1)で 表されるアゾ染料について詳細に説明する。一般式

(1)において、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH2の残基を表す。該5員複素環のヘテロ原子の例にはN、O、およびSを挙げることができる。好しくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イングチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。なかでも、下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、インチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環

が好ましい。 【0014】

【化5】

(a) R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> (b) R<sup>10</sup> R<sup>11</sup>

(e)  $R^{14}$  (f)  $R^{18}$   $R^{18}$   $R^{19}$   $R^{19}$ 

【0015】上記一般式(a)~(f)の $R^7$ ~R20は、後に説明する置換基G、 $R^1$ 、 $R^2$ と同じ置換基を表す。上記一般式(a)~(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。 $B^1$ および $B^2$ は、各々=C  $R^1$ -、 $-CR^2$ =を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1$ -または $-CR^2$ =を表すが、各々 $=CR^1$ -、 $-CR^2$ =を表すものがより好ましい。 $R^5$ 、 $R^6$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル

もしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。R5、R6で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、R5、R6が同時に水素原子であることはない。

【0016】G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立して、水素原 子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シ アノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシ カルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オ キシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキ シ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキ シ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコ キシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオ キシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スル フアモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、 アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくは アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ 基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アル キルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル 基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環 スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または 複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていてもよ い。

【0017】Gで表される好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルフアモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールチオ基、および複素環チオ基が挙げられ、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、またはアシルアミノ基であり、なかでも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0018】 $R^1$ 、 $R^2$ で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、およびシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。 $R^1$ と $R^5$ あるいは $R^5$ と $R^6$ が結合して $S^6$ 0負環を形成してもよい。 $S^6$ 1、 $S^6$ 1、 $S^6$ 2、 $S^6$ 3、 $S^6$ 3、 $S^6$ 4、 $S^6$ 5 の置換基としては、上記 $S^6$ 5  $S^6$ 6 で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 $S^6$ 6  $S^6$ 7 で表さ  $S^6$ 8 ができる。一般式( $S^6$ 7 で表さ

8

れるアソ染料が水溶性染料である場合には、A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、G上のいずれかの位置に置換基としてホスホノ基に加えて他のイオン性親水性基をさらに有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウム基等が含まれる。該イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましい。カルボキシル基はよびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチレルホスホニウムイオン)が含まれる。

【0019】以下、G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>で表される置換基について詳しく説明する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0020】本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、置換アルケニル基、アカキール基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1~20であることが好ましく、1~16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、tーブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3ースルホプロピル、4ースルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2ーフェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0021】本明細書において、芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6~20であることが好ましく、6~16がさらに好ましい。芳香族基の例には、フェニル、pートリル、pーメトキシフェコル、oークロロフェニルおよびmー(3ースルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0022】本明細書において、複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。 複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の 複素環基が好ましい。置換基の例には、脂肪族基、ハロ ゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル 基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル 基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例に は、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアソリル

基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル 基および2-フリル基が含まれる。

【0023】カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。 置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル 基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0024】アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2~12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0025】アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7~12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0026】複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2~12の複素環オキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

【0027】アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0028】アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1~12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基およが3ーカルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0029】アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6~12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、pーメトキシフェノキシ基およびoーメトキシフェノキシ基が含まれる。

【0030】複素環オキシ基には、置換基を有する複素 50

10

環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。 複素環オキシ基としては、炭素原子数が2~12の複素 環オキシ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、 アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。複 素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チ エニルオキシ基が含まれる。

【0031】シリルオキシ基としては、炭素原子数が1~12の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0032】アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1~12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0033】カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0034】アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2~12のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0035】アリールオキシカルボニルオキシ基には、 置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7~12のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0036】アミノ基には、無置換のアミノ基およびアルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基または複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基をしては、炭素原子数1~6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基はで登基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基が好ましい。炭素原子数が6~12のアリールアミノ基が好ましい。炭素原子数が6~12のアリールアミノ基が好ましい。炭素原子数が6~12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0037】アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2~12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ基および3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0038】ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1~12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0039】スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N,Nージプロピルスルファモイルアミノが含まれる。

【0040】アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2~12のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0041】アリールオキシカルボニルアミノ基には、 置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基およ び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれ る。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素 原子数が7~12のアリールオキシカルボニルアミノ基 が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含ま れる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例に は、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0042】アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1~12のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルーメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0043】複素環スルホニルアミノ基には、置換基を 有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環 スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミ ノ基としては、炭素原子数が1~12の複素環スルホニ 50 12

ルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、 2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0044】アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1~12のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2~ピリジルチオ基が含まれる。

【0045】アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

【0046】複素環スルホニル基には、置換基を有する 複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基 が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数 が1~12の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の 例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニ ル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリ ジンスルホニル基が含まれる。

【0047】アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の 例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0048】複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1~12の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0049】スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0050】本発明において、特に好ましいアゾ染料は、一般式 (1) が一般式 (2)で表されるものである。式中、 $Z^1$ はハメットの置換基定数  $\sigma$  p値が 0. 20以上の電子吸引性基を表す。 $Z^1$ は  $\sigma$  p値が 0. 30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0. 45以上の電子吸引性基であるのが更に好ましく、0. 60以上の電

子吸引性基であるのが特に好ましいが、1.0を超えな いことが好ましい。好ましい具体的な置換基については 後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、な かでも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12の アルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭 素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18 のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイ ル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基が好ま しい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12 のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールス 10 ルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基であ る。

【0051】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、一般式(1)の場 合と同義である。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、各々独立に、水素原子、 脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシ カルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモ イル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、また はスルファモイル基を表す。これらの基の詳細は、前記 G、 $R^1$ 、 $R^2$ の説明中にあるものと同様である。なかで も、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキ 20 ルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原 子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。 Z<sup>2</sup>は、水素 原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。Q は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表 す。なかでも、Qは5~8員環を形成するのに必要な非 金属原子群からなる基が好ましい。この5~8員環は置 換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を 有していてもよい。そのなかでも、特に芳香族基、複素 環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原 子、酸素原子、イオウ原子および炭素原子が挙げられ る。5~8員環の具体例としては、例えばベンゼン環、 シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン 環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン 環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリア ジン環、イミダゾール環,ベンゾイミダゾール環、オキ サソール環、ベンソオキサソール環、チアソール環、ベ ンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチ アン環等が挙げられる。

【0052】一般式(2)で説明した各基は更に置換基 を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有す る場合、該置換基としては、一般式(1)で説明した置 換基、G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で例示した基やイオン性親水性基が 挙げられる。

[0053] A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、G上 のいずれかの位置に置換基としてホスホノ基に加えて他 のイオン性親水性基をさらに有することが好ましい。置 換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボ キシル基および4級アンモニウム基等が含まれる。該イ オン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ 基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスル 50 ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基

14

ホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオン の例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン (例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイ オン) および有機カチオン (例、テトラメチルアンモニ ウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラ メチレルホスホニウムイオン)が含まれる。

【0054】ここで、置換基21に関連して、本明細書 中で用いられるハメットの置換基定数 σ p 値について説 明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡 に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935 年にL. P. Hammett により提唱された経験則であるが、 これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に 求められた置換基定数にはσρ値とσm値があり、これ らの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、 例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemis try 」第12版、1979年 (McGraw-Hill) や「化学 の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年 (南光堂) に詳しい。尚、本発明において各置換基をハ メットの置換基定数σρにより限定したり、説明したり するが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値が ある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その 値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した 場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むこ とはいうまでもない。また、本発明の一般式(1)およ び(2)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれ るが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に 関係なくσρ値を使用する。本発明において、σρ値を このような意味で使用する。

【0055】ハメット置換基定数σp値が0.60以上 30 の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキ ルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリール スルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基)を例とし て挙げることができる。ハメットσρ値が 0. 45以上 の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えば アセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシ ルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、m-クロロフェノキシカルボニル) 、アルキ ルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニ ル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフ ィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスル ファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル)、ハロ ゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げ ることができる。

【0056】ハメット置換基定数σp値が0.30以上 の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N -エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイ ル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメ チルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、

(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基 (例えば、ジフロロメチルチオ基)、2つ以上のσρ値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基 (例えば、2,4ージニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環 (例えば、2ーベンソオキサゾリル、2ーベンゾチアゾリル、1ーフェニルー2ーベンズイミダゾリル)を挙げることができる。σρ値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子がなどが挙げられる。

【0057】前記一般式(1)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ)  $R^5$ および $R^6$ は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 $R^5$ および $R^6$ が共に水素原子であることは無い。

(ロ) Gは、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基で 20 あり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。 \*

16

\* (ハ) Aは、好ましくはピラゾール環、イミダゾール 環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチア ゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソ チアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環であ る。

(二) B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は、それぞれ=CR<sup>1</sup>-、-CR<sup>2</sup>=であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0058】尚、一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0059】前記一般式(1)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

[0060]

【表1】

R <sup>1</sup> Ch	N H₃C	CN H
N    R <sup>2</sup>	H-N	=N R4

		R'	•	
染料	R'	R²	R⁴	R <sup>4</sup>
a-1	+	-S PO(OH) <sub>2</sub>	— <b>С</b> н <sub>а</sub>	
a-2	+	S PO(OH)2	⇒SO <sub>9</sub> K	-So,K
a-3	<b>-</b>	S COO NH	PO(OH)	, —C
a—4	~	S SO <sub>5</sub> K		2 —Ссоон
a-5	- <b>&gt;</b> so <sub>3</sub> ı	s S		<sup>2</sup> — COOH

【表2】

(10)

$$\begin{array}{c}
 & \text{CN} \\
 & \text{N} \\$$

杂料	R <sup>i</sup>	R <sup>e</sup> .	₽³	R <sup>4</sup>
a-6	S PO(OH) <sub>2</sub>	S PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	СН
a-7	S PO(OH) <sub>2</sub>	S SO, NH COO NH,	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
a <b>−8</b>	S PO(OH) <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> NH COOK	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
a-9	S PO(OH) <sub>2</sub> (5,6-mix)	SO <sub>2</sub> NH-COOH (5,6-trix) COOH	-Сн	CH <sub>3</sub>

H-N\_L

染料	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>8</sup>
b-1	СН	CH₃	CN	н		PO(OH) <sub>2</sub>
b-2	CH,	сн,	CN	н	PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> PO(OH)₂ CH <sub>3</sub>
b-3	CH₃	CH,	CONH₂	н	PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> PO(OH) <sub>2</sub>
b-4	сн,	сн,	н	SO <sub>3</sub> Na	CH <sub>3</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	CH₃ PO(OH)₂ CH₃

集料	R'	R²	R <sup>3</sup>	R <sup>t</sup>	R⁵	R <sup>t</sup>
c-1	-scн,	CH,	CN	н	C;H,PO(OH),	-PO(OH) <sub>2</sub>
c-2		, <b>H</b>	CONH.	н	———so₃ĸ	
c-3	−s <sup>SO<sub>3</sub>K</sup>	СН	н	S PO(OH) <sub>2</sub>	-√	———so₃K

染料	R1	R³	R³	R <sup>4</sup>	R <sup>s</sup>	R <sup>6</sup>
<b>d</b> −1	5-C1	CH <sub>s</sub>	CONH2	н	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	C,H,PO(OH),
<b>d</b> −2	5,6-diCl	н	н	S PO(OH) <sub>2</sub>	-SO <sub>s</sub> Na	-Co <sub>3</sub> Na
d <del>-</del> 3	5,6-dìCl	СН₃	н	S PO(0H) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	сосн
d-4	5-CH;	н	CN	н	PO(OH) <sub>2</sub>	————so₃K

【0065】以下に一般式(1)で表されるアゾ染料の

[0066]

合成例を挙げる。

[合成例1]:染料(a-6)の合成

【化6】

21

【0067】<中間体 (a-6a) の合成>5-アミノ -3-tert-ブチル-4-シアノピラゾール(1)8g (48.7mmol) 、濃塩酸15ml、水50mlを内温5度で撹拌 し、亜硝酸ナトリウム3.36g(48.7mmol)を10分間で分割 添加した。そのまま10分間撹拌後、カップリング成分 (2)14.6g(40.6mmol)に酢酸ナトリウム50g、ピロジン5 Omlを加えて撹拌し、内温5度に冷却してあった三つロフ ラスコに上記ジアゾニウム塩を10分間で加えた。ジアゾ ニウム塩添加後、さらに反応液をそのまま30分撹拌した 後、飽和食塩水300mlを加え、析出した染料 (a-6a) を 瀘別した。収量24.2g、収率93%。

<染料 (a - 6) の合成>染料(a -6a)10.7g(20mmol) に、ヘテリル化剤(3)15g(60mmol)、炭酸カリウム8.8 g、DMAc50m1を加え、100℃で3時間加熱撹拌した。反応 終了後、室温まで冷却し、1NHC1水溶液200m1を加え、析 出した染料(a-6)を濾別した。さらにこの粗結晶をア セトニトリルで再結晶した。収量15.4g、収率80%。 λ max=558nm (DMF溶液) m/z(posi)=960

【0068】一般式 (1) あるいは (2) で表されるア ゾ染料 (以下、「本発明の染料」ともいう) の用途とし ては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録 材料が挙げられ、具体的には、インクジェット方式記録 材料である。本発明の染料は、その用途に適した溶解 性、分散性、熱移動性などの物性を、置換基で調整して 使用する。また、本発明の染料は、用いられる系に応じ て溶解状態、乳化分散状態、さらには固体分散状態でも 使用することができる。

【0069】〔インクジェット記録用インク〕インクジ ェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記 アソ染料を溶解及び/又は分散させることによって作製 50

することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合 である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果 を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤 としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止 剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、 防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調 整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公 知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶 性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染 料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後 分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相ま たは水相に添加してもよい。

【0070】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用 いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用 インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で 好適に使用される。乾燥防止剤としては、水より蒸気圧 の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例として は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエ チレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグ リコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、 アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロ ールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレ ングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエ チレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、 トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エー テル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、 2 -ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリ ン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、

3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコー ル、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体 が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレング リコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記 の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用して もよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質 量%含有することが好ましい。

【0071】浸透促進剤は、インクジェット用インクを 紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透 促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタ ノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエー テル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラ ウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオ ン性界面活性剤等を用いることができる。これらはイン ク中に5~30質量%含有すれば通常充分な効果があ り、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさな い添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0072】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させ る目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58 -185677号公報、同61-190537号公報、 特開平2-782号公報、同5-197075号公報、 同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾ ール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5 -194483号公報、米国特許第3214463号明 細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭4 8-30492号公報、同56-21141号公報、特 開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化 合物、特開平4-298503号公報、同8-5342 7号公報、同8-239368号公報、同10-182 621号公報、特表平8-501291号公報等に記載 されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャ ーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン 系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を 吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用 いることができる。

【0073】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる 目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系 及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。 有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキ ル類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン 類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金 属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。よ り具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 176 43の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同 No. 18716の650頁左欄、同No. 36544 の527頁、同No. 307105の872頁、同N o. 15162に引用された特許に記載された化合物や 特開昭62-215272号公報の127頁~137頁 に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含ま 50 24

れる化合物を使用することができる。

【0074】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、 安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、 1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩 等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.0 0質量%使用するのが好ましい。

【OO75】pH調整剤としては、中和剤(有機塩基、 無機アルカリ)を用いることができる。pH調整剤はイ ンクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的 で、該インクジェット用インクがpH6~10と夏用に 添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加 するのがより好ましい。

【0076】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオ ンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発 明のインクジェット用インクの表面張力は20~60m N/mが好ましく、25~45mN/mがより好まし い。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度 は、30mN/m以下が好ましい。更に20mN/m以 下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例とし ては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベ ンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸 塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エス テル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリ オキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系 界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、 ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキ シエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステ ル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポ リオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エ ステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポ リマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、ア セチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であ るSURFYNOLS (AirProducts&Ch emicals社)も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなア ミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、 特開昭59-157636号の第(37)~(38)頁、リサー チディスクロージャーNo. 308119(1989 シフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノー 40 年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことがで きる。

> 【0077】消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系 化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応 じて使用することができる。

> 【0078】本発明のアゾ染料を水性媒体に分散させる 場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2 000-80259号、同2000-62370号等の各公報記載のよう に、色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水 性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-784 91号、同2000-203856号,同2000-203857号等の各明細書

記載のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の染料を 水性媒体中に分散することが好ましい。アゾ染料を水性 媒体に分散させる場合の具体的な方法,使用する油溶性 ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量 は、上記公報等に記載されたものを好ましく使用するこ とができる。あるいは、アゾ染料を固体のまま微粒子状 態に分散してもよい。

【0079】分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式 (例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超大のな市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用のコンルイダイザー、DeBEE2000等)を使用のコンルイダイザー、DeBEE2000等)を使用のことができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の公報等以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報等に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0080】水性媒体は、水を主成分とし、所望によ り、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることが できる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例え ば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロ パノール、ブタノール、イソブタノール、secーブタ ノール、 t ーブタノール、ペンタノール、ヘキサノー ル、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価 アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレ ングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレン グリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリ コール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコー ル、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリ ン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコ ール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエ ーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチ レングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングルコ ールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブ チルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテ 40 ル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロ ピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレング リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジア セテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセ テート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、 トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン グリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、 エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノー ルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチル ジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリ

26

ン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,Nージメチルホルムアミド、N,Nージメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、Nービニルー2ーピロリドン、2ーオキサゾリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0081】本発明のインクジェット記録用インク100質量部中は、前記アゾ染料を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクには、前記アゾ染料とともに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色剤を併用する場合は、着色剤の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0082】本発明のインクジェット記録用インクは、 単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用 いることができる。フルカラー画像を形成するために、 マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー 色調インクを用いることができ、また、色調を整えるた めに、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用で きるイエロー染料としては、任意のものを使用すること ができる。例えばカップリング成分(以降カプラー成分 と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン 類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖 型活性メチレン化合物類などを有するアリールもしくは ヘテリルアゾ染料;例えばカプラー成分として開鎖型活 性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料;例え ばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等の ようなメチン染料;例えばナフトキノン染料、アントラ キノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以 外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロ ソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げる ことができる。

【0083】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアソ染料;例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアソールのようなヘテロ環類などを有するアソメチン染料;シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン染料;インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0084】これらの各染料は、クロモフォアの一部が 解離して初めてイエロー、シアンの各色を呈するもので あってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0085】 [インクジェット記録方法] 本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0086】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-34394号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0087】以下に、本発明のインクを用いてインクジ ェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フ ィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにお ける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、G P, PGW, RMP, TMP, CTMP, CMP, CG P等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、 必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、 定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、 長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの 等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プ ラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支 持体の厚みは10~250μm、坪量は10~250g /m<sup>2</sup>が望ましい。支持体には、そのままインク受容層 及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリ ビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層 を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けて もよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレ 28

ンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平 坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、 両面をポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリス チレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及び それらのコポリマー)でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィ ン中に、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化亜鉛)又 は色味付け染料(例えば、コバルトブルー、群青、酸化 ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0088】支持体上に設けられるインク受容層には、 顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白 色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウ ム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シ リカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カル シウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼ オライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタ ン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系 ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミ ン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含 有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好まし く、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適で ある。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られ る無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸の いずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用するこ とが望ましい。

【0089】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらのなかでも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、700円である。その他の添加剤を含有することができる。

【0090】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942

号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0091】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0092】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0093】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、 スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界 面活性剤については、特開昭62-173463号、同 62-183457号の各公報に記載がある。界面活性 剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機 30 フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機 フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル 状フッ素系化合物(例えば、フッ素油)及び固体状フッ 素化合物樹脂(例えば、四フッ化エチレン樹脂)が含ま れる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9 053号(第8~17欄)、特開昭61-20994 号、同62-135826号の各公報に記載がある。そ の他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料 分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、 p H調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、イ ンク受容層は1層でも2層でもよい。

【0094】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロ 50

30

イダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0095】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0096】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層(バックコート層を含む)には、ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0097】本発明のインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

#### [0098]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明 するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるもの ではない。

#### [実施例1]

(水性インクの調製)下記の成分を30~40℃で加熱 しながら1時間撹拌した後、平均孔径0.8μm、直径 (17)

47mmのミクロフィルターを用いて加圧濾過して、イ\* \*ンク液Aを調製した。

-インク液Aの組成-

アゾ染料具体例 a - 6

9 質量部 ・ジエチレングリコール

9質量部 ・テトラエチレングルコールモノブチルエーテル

7質量部 ・グリセリン 2 質量部 ・ジエタノールアミン

70質量部

【0099】アゾ染料を、下記表6に示すように変更し ~Lを調製した。

【0100】(画像記録及び評価)インク液A~Lを用 いて、インクジェットプリンター(PM-700C、セ イコーエプソン (株) 製) で、フォト光沢紙 (富士写真 フイルム(株)製インクジェットペーパー、スーパーフ ォトグレード) に画像を記録した。得られた画像につい て、色相と光堅牢性および耐オゾンガス性を評価した。 色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階 で評価した。評価結果を下記表6に示す。下記表6中、 相が不良であったことを示す。

【0101】光堅牢性については、記録した直後の画像 濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター(アトラス C. 165) を用いて、画像にキセノン光(8万5千ル クス) を7日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定 し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率 ({(Ci-Cf)/Ci}×100%)を算出し、評 価した。画像濃度は反射濃度計(X-Rite310T※

※R) を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、 た以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B 10 1.5、及び2.0の3点で測定した。評価結果を下記 表6に示す。下記表6中、いずれの濃度においても色素 残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場 合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示 した。

32

5 質量部

【0102】耐オゾンガス性については、記録した直後 の画像を、オゾンガス濃度が 0.5 ppmに設定された ボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の 画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用 いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射 〇は色相が最良; $\triangle$ は良好であったことを示し、 $\times$ は色 20 濃度は、1、1. 5及び2. 0の3点で測定した。ボッ クス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガ スモニター (モデル: OZG-EM-01) を用いて設 定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合 を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70 %未満の場合を×として、三段階で評価した。

> [0103] 【表6】

インク	染料	色相	光堅牢性	耐オゾンガス性
A(本発明)	a-6	0	0	0
B( " )	a-7	0	0	0
C( " )	a-8	0	0	0
D( " )	a-9	0	0	0
E( " )	b-1	0	0	0
F( " )	b-4	. 0	0	0
G( " )	c-1	0	0	0
H( " )	c-3	0	0	0
[(比較例)	比較染料 1	Δ~0	×	×
J( " )	<i>"</i> 2	×~∆	Δ	×
K( " )	″ 3	Δ	Δ	×
L( " )	<i>"</i> 4	0	Δ	×

[0104] 【化7】

(18)

[0105] 【化8】

33

比較染料 2

比較染料 3 O CH<sub>3</sub> NaO<sub>3</sub>S SO<sub>3</sub>Na NH N OH

比較染料4

ACNH
$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{4}H_{8}SO_{3}K$$

$$C_{3}K$$

【0106】表6に示すように、本発明のインク液A~Hから得られたマゼンタ画像は、比較インク液I~Lから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、本発明のインク液A~Hを用いて得られた画像は、光堅牢性、耐オゾンガス性が優れていた。

【0107】更に、インク液A~Hを用いて、インクジェットプリンター(PM-700C、セイコーエプソン (株) 製)により、スーパーファイン専用光沢紙(MJA4S3P、セイコーエプソン(株) 製)に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも表6と同様の結果が得られた。

[0108]

【発明の効果】本発明の画像形成用着色組成物は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光,熱,湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な染料を用いているので、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与えることができる。特に、インクジェットなどの印刷用のインク、各種繊維の染色の為の染色液などの調製に好ましく用いられる。本発明の上記着色組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法は、良好な色相を有し、しかも光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができる。

(19)

# フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC01

2H086 BA15 BA33 BA56

4J039 BC03 BC05 BC07 BC12 BC19

BC20 BC32 BC33 BC36 BC40

BC50 BC51 BC54 BC55 BC57

EA34 EA35 EA44 GA24